

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

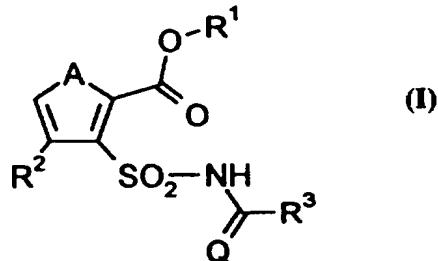
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 409/12, 249/12, 413/12, 271/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16449
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04559		(DE/DE); Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1996 (21.10.96)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT ; D-51368 Leverkusen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 40 737.7 2. November 1995 (02.11.95) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), UAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		(Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [ZA/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). FINDEISEN, Kurt [DE/DE]; Dünfelder Strasse 38, D-51375 Leverkusen (DE). GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath (DE). JANSEN, Johannes, R. [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIRSTEN, Rolf [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 27, D-40789 Monheim (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). PHILIPP, Ulrich [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 20, D-51065 Köln (DE). RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE). DOLLINGER, Markus			

(54) Title: SUBSTITUTED SULPHONYLAMINO (THIO)CARBONYL COMPOUNDS AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE SULFONALAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN ALS HERBIZIDE

(57) Abstract

The disclosure relates to novel substituted sulphonylarnino (thio)carbonyl compounds of formula (I) in which: A stands for oxygen, sulphur, NH, N-alkyl, N-aryl, -CH=N- or -N=CH- or -CH=CH-; Q stands for oxygen or sulphur; R¹ stands for (in each case optionally substituted) alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, aryl, arylalkyl, heterocyclyl or heterocycloalkyl; R² stands for cyano, nitro, halogen, or for (in each case optionally substituted) alkyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, alkylthio, alkylsulphinyl, alkylsulphonyl, alkenyl, alkynyl, alkenyloxy or alkyloxy; R³ stands for (in each case optionally substituted) heterocyclyl with 5 ring members, at least one of which can be oxygen, sulphur or nitrogen and one to three others can be nitrogen. Certain previously known individual compounds are excluded. Also disclosed are salts of novel compounds of formula (I), various processes and novel intermediate products for producing the novel compounds, and the use of these compounds as herbicides.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylarnino(thio)carbonylverbindungen der Formel (I), in welcher A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht; Q für Sauerstoff oder Schwefel steht; R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocycloalkyl steht; R² für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy oder Alkyloxy steht; und R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können, (wobei bestimmte vorbekannte Einzelverbindungen ausgeschlossen sind), ferner Salze von neuen Verbindungen der Formel (I), verschiedene Verfahren und neue Zwischenprodukte zur Herstellung der neuen Verbindungen und deren Verwendung als Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereiniges Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

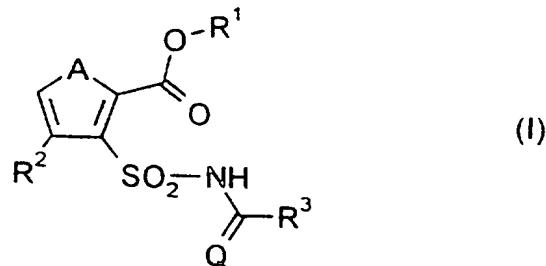
SUBSTITUIERTE SULFONALAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN ALS HERBIZIDE

5

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen, mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Sulfonylaminocarbonylverbindungen, wie z.B. die Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. auch EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266, DE 4029753). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

5 A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

15 R² für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden,

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP

20

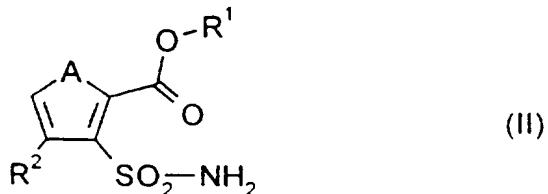
25

- 3 -

569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Man erhält die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)



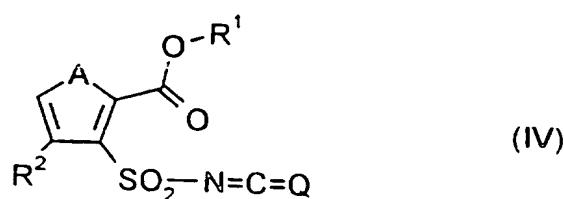
25 in welcher

Q und R³ die oben angegebene Bedeutung haben und

- 4 -

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart
 eines Verdünnungsmittels umsetzt,
 oder wenn man

5 (b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

10

H-R³ (V)

in welcher

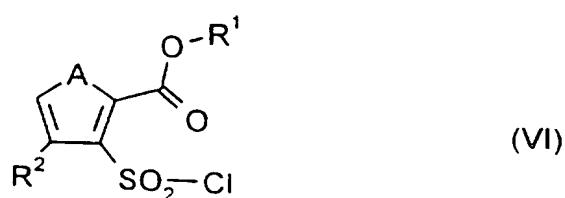
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegen-
 wart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15

oder wenn man

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 -

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

5 und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)



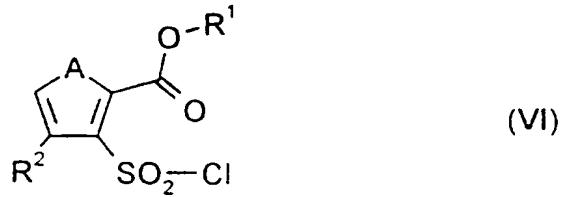
in welcher

Q die oben angegebene Bedeutung hat,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

15 A , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)



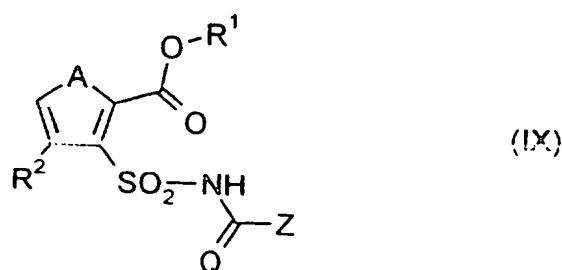
in welcher

Q und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

oder wenn man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



5

in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

10

H-R³ (V)

in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

15 und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

Die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

20 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

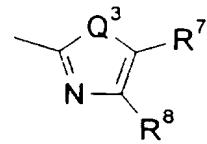
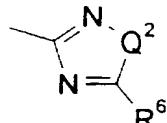
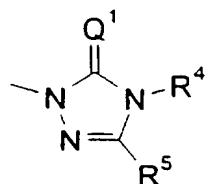
A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-C₁-C₄-Alkyl, N-Phenyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht.

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Heterocycl oder Heterocycl-C₁-C₄-alkyl steht, wobei jeweils die Heterocyclgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl ausgewählt ist,

R² für Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocycl der nachstehenden Formeln steht,



worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-

Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkylamino oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht.

10	R^5	für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkyl-carbonyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C ₂ -C ₆ -Alkenyl oder C ₂ -C ₆ -Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkylthio, C ₁ -C ₆ -Alkylamino oder C ₁ -C ₆ -Alkyl-carbonyl-amino, für C ₃ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₃ -C ₆ -Alkinyloxy, C ₃ -C ₆ -Alkenylthio, C ₃ -C ₆ -Alkinylthio, C ₃ -C ₆ -Alkenylamino oder C ₃ -C ₆ -Alkinylamino, für Di-(C ₁ -C ₄ -alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C ₁ -C ₄ -Alkyl substituiertes C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₅ -C ₆ -Cycloalkenyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyloxy, C ₃ -C ₆ -Cycloalkylthio, C ₃ -C ₆ -Cycloalkylamino, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl-C ₁ -C ₄ -alkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl-C ₁ -C ₄ -alkoxy, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl-C ₁ -C ₄ -alkylthio oder C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl-C ₁ -C ₄ -alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C ₁ -C ₄ -Alkyl, Trifluormethyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy und/oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl, Phenoxy, Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkylthio, Phenyl-amino oder Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkylamino steht oder
15		
20		
25		

30 R^4 und R^5 zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkyl-

sulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher A, Q, R¹, R² und R³ die oben vorzugsweise angegebene Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

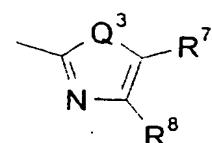
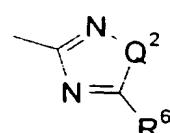
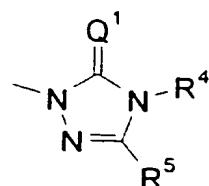
A Schwebel, N-Methyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwebel steht,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclo-hexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Heterocycll oder Heterocycll-methyl steht, wobei jeweils die Heterocyclgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist,

10 R² für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy oder Propinyloxy steht, und

15 R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocycl der nachstehenden Formeln steht,



worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwebel stehen sowie

5 R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes 10 Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyl-oxyl oder Butenyl-oxyl, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclo-propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutyl-amino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutyl-methyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht

15 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyl-oxyl, Butenyl-oxyl, Propinyl-oxyl, Butinyl-oxyl, Propenyl-thio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, 20 Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethyl-amino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyl-oxyl, Cyclobutyl-oxyl, Cyclopentyl-oxyl, Cyclohexyl-oxyl, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentyl-25 amino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentyl-methyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethyl-amino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexyl-30 methylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Tri-35

fluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

5 R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

10 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen,

15 wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-

isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxy-carbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

5 Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen sind die Verbindungen der Formel (I), in welcher

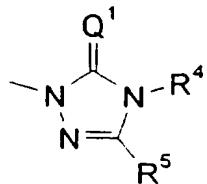
A Schwefel oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R¹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 2,2-Difluor-ethyl, 2,2,2-Trifluor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 2,2-Dichlor-ethyl, 2,2,2-Trichlor-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder Oxetanyl steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und

15 R³ für gegebenenfalls substituiertes Triazolinyl der nachstehenden Formel steht,



worin

Q¹ für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie

20 R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht,

R⁵ für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom sub-

5 stituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butenylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

10

15

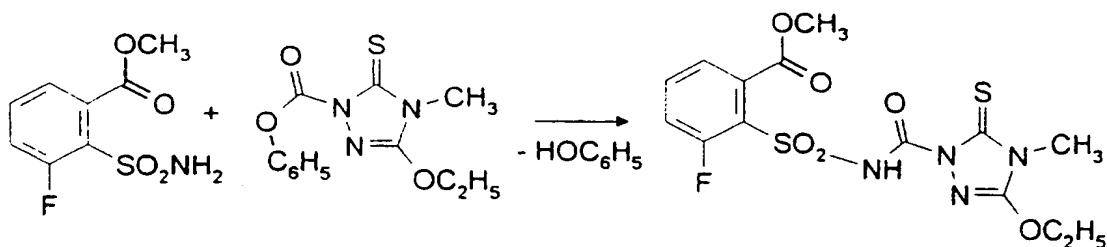
20

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

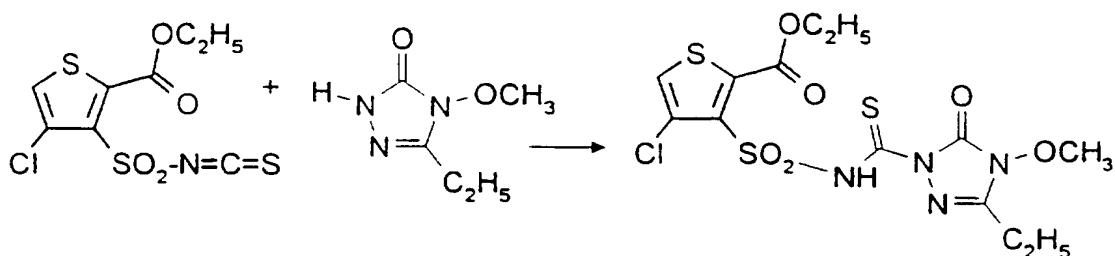
25 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

30 Verwendet man beispielsweise 2-Fluor-6-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid und 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxy carbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

- 15 -

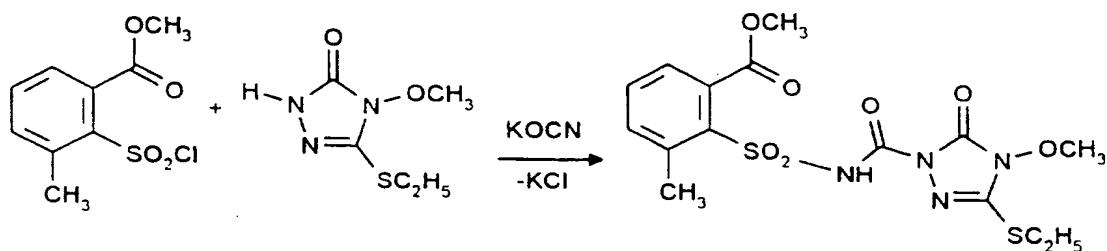


Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl-isothiocyanat und 5-Ethyl-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Verwendet man beispielsweise 2-Methoxycarbonyl-6-methyl-benzolsulfochlorid, 5-Ethylthio-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Kaliumcyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

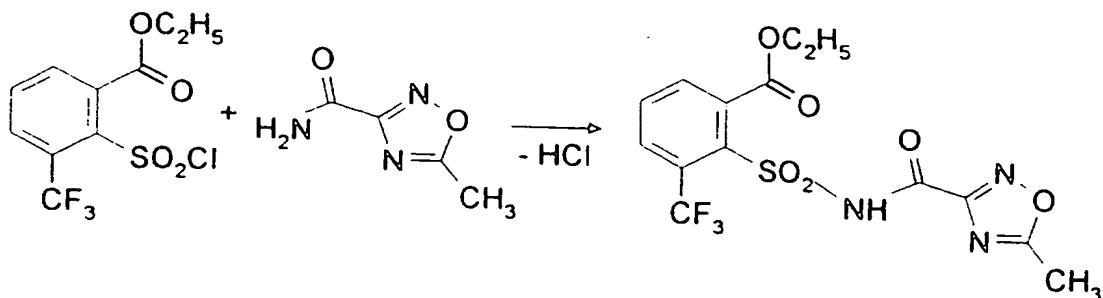


10

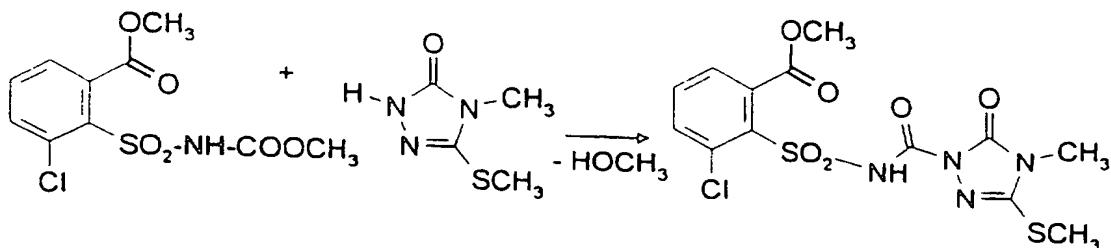
Verwendet man beispielsweise 2-Ethoxycarbonyl-6-trifluormethyl-benzolsulfochlorid und 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

15

- 16 -



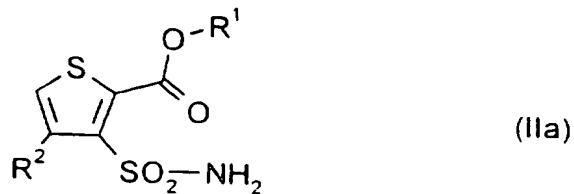
Verwendet man beispielsweise N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-O-methyl-urethan und 4-Methyl-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben A, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R¹ und R² angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4546179, US 5084086, US 5157119, WO 8909214, WO 9115478).

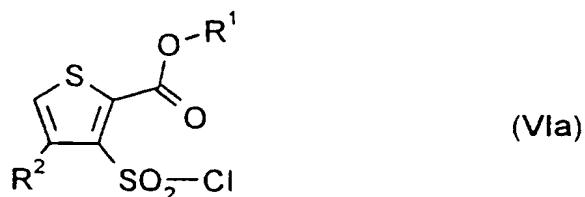
Noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind die Sulfonamide der allgemeinen Formel (IIa)



in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben.

Man erhält die neuen Sulfonamide der Formel (IIa), wenn man Sulfonsäurechloride der Formel (VIa)



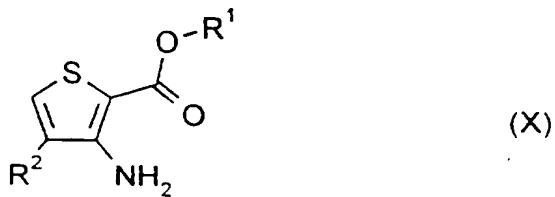
5 in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben.

mit Ammoniak gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10 Die Sulfonsäurechloride der Formel (VIa) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Sulfochloride der Formel (VIa), wenn man entsprechende Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (X)



15 in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Alkalimetallnitrit, wie z.B. Natriumnitrit, in Gegenwart von Salzsäure bei Temperaturen zwischen -10°C und +10°C umsetzt und die so erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B.

20 Dichlormethan, 1,2-Dichlor-ethan oder Essigsäure, und in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Kupfer(I)-chlorid und/oder Kupfer(II)-chlorid, bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Aminoverbindungen der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE 3018134, DE 3804794, EP 298542, Herstellungsbeispiele).

5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R³ angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für 10 Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244, EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

15 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonyliso(thio)cyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben A, Q, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Q, R¹ und R² angegeben wurde.

20 Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 46626, US 4701535, Herstellungsbeispiele).

25 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R³ angegeben wurde.

30 Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

5 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurechloride sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben A, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R¹ und R² angegeben wurde.

10 Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4546179, US 5084086, US 5157119, WO 8909214, WO 9115478, WO 9213845, Herstellungsbeispiele). Neu sind jedoch, wie bereits angegeben, die Verbindungen der Formel (IV) mit A = S, d.h. die Untergruppe der Formel (IVa).

15 20 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäureamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben Q und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R³ angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244).

25 30 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In der Formel (IX) haben A, Q, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Q, R¹ und R² angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

35 Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische

und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylool, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol; Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton; Ester wie Essigäuremethylester und -ethylester; Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril; Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel bzw. als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils er-

forderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

5 Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder 15 selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

20 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

25 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

30 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirkung, beispielsweise gegen Pyricularia oryzae an Reis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie

Aceton, Methylethyketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B.

5 Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlor-sulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiocarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Pro-sulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

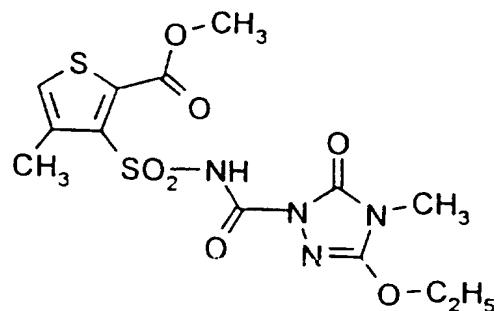
30 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen

- 25 -

liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

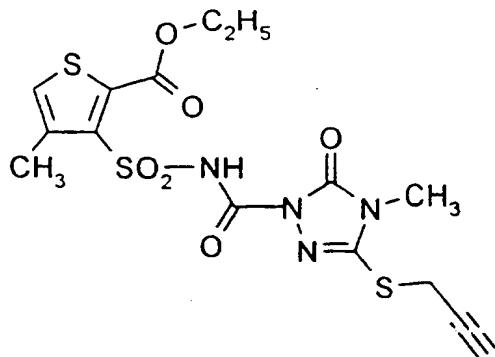
Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

(Verfahren (a))

5 Zu einer Lösung von 7,9 g (30 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxy carbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 150 ml Acetonitril gibt man nacheinander 7,5 g (32 mMol) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid und 4,9 g (32 mMol) 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU). Die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird dann in Methylchlorid aufgenommen, mit 1N-Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

10 Man erhält 9,2 g (76% der Theorie) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 169°C.

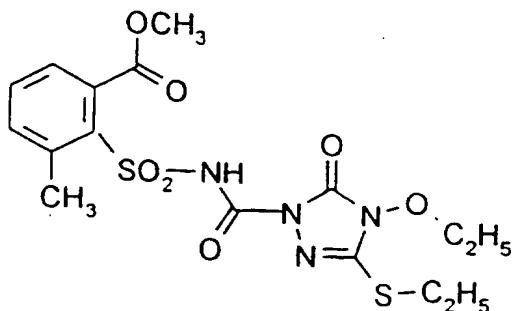
15

Beispiel 2

(Verfahren (b))

5 2,1 g (8 mMol) 2-Ethoxycarbonyl-4-methyl-thien-3-yl-sulfonylisocyanat werden zu einer Lösung von 1,35 g (8 mMol) 4-Methyl-5-propargylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 50 ml Acetonitril gegeben. Die Mischung wird dann 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Diethylether verrührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

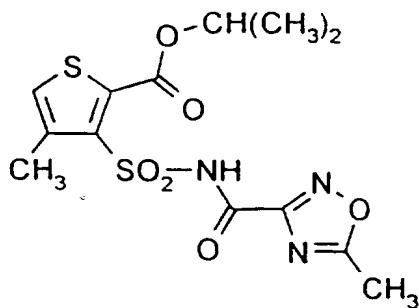
10 Man erhält 1,4 g (40% der Theorie) 4-Methyl-5-propargylthio-2-(2-ethoxycarbonyl-4-methyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 175°C.

Beispiel 3

(Verfahren (c))

5 Eine Lösung von 3,8 g (20 mMol) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 50 ml Acetonitril wird mit 6,0 g (24 mMol) 2-Methyl-6-methoxy-carbonyl-benzolsulfochlorid, 2,6 g (40 mMol) Natriumcyanat und 1,2 g (15 mMol) Pyridin versetzt und die Reaktionsmischung wird 3 Tage bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird mit etwa gleichen Volumenanteilen Methylenechlorid und Wasser auf etwa das dreifache Volumen verdünnt und mit 1N-Salzsäure schwach angesäuerst (pH ~ 3). Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

10 15 Man erhält 5,0 g (56% der Theorie) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-(2-methyl-6-methoxy-carbonyl-phenylsulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 135°C.

Beispiel 4

(Verfahren (d))

2,0 g (36 mMol) Kaliumhydroxid-Pulver werden bei 20°C bis maximal 35°C zu einer
5 Lösung von 1,52 g (12,0 mMol) 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid in 150 ml
Dioxan gegeben. Nach 30 Minuten werden im Wasserstrahlvakuum bei 30°C bis 35°C
ca. 50 ml Dioxan abdestilliert. Anschließend wird die Mischung portionsweise mit 3,6
g (12,6 mMol) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid versetzt und
die Reaktionsmischung wird ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt.
10 Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Wasser auf-
genommen und mit 2N-Salzsäure angesäuert. Dann wird zweimal mit je 100 ml
Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser
gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasser-
strahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
15 Man erhält 2,3 g (52% der Theorie) N-(4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thien-3-yl-
sulfonyl)-5-methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid vom Schmelzpunkt 142°C.

- 30 -

5

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

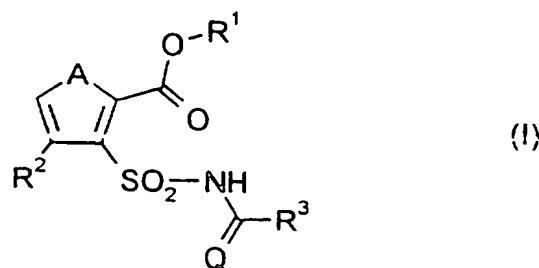
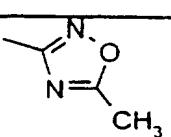
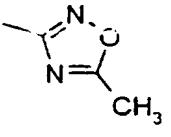
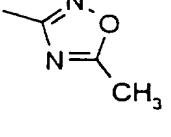
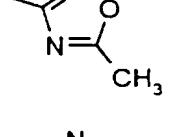
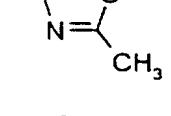
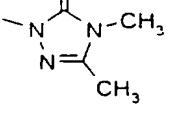
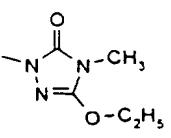
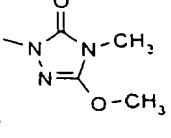


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
5	S	O	CH ₃	CH ₃		178
6	S	O	CH ₃	CH ₃		192
7	CH=CH	O	C ₂ H ₅	CH ₃		154
8	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		124

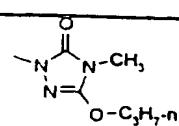
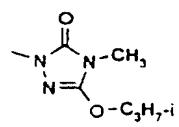
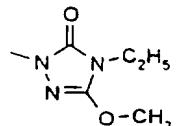
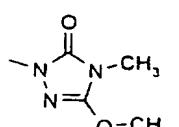
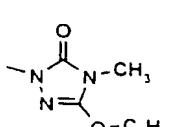
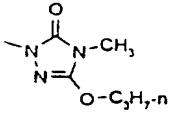
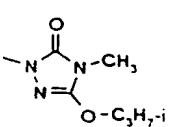
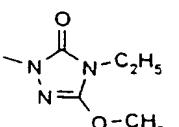
- 31 -

Tabelle I (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
9	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		115
10	CH=CH	O	C ₂ H ₅	CH ₃		85
11	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		59
12	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		(amorph)
13	S	O	CH ₃	CH ₃		157
14	S	O	CH ₃	CH ₃		158
15	CH=CH	O	C ₂ H ₅	CH ₃		168
16	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		144

- 32 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
17	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		122
18	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		167
19	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		114
20	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		142
21	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		106
22	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		105
23	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		112
24	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		115

- 33 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
25	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		77
26	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		131
27	S	O	CH ₃	CH ₃		158
28	S	O	CH ₃	CH ₃		175
29	S	O	CH ₃	CH ₃		151
30	S	O	CH ₃	CH ₃		155
31	S	O	CH ₃	CH ₃		184
32	S	O	CH ₃	CH ₃		151

- 34 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
33	S	O	CH ₃	CH ₃		191
34	S	O	CH ₃	CH ₃		142
35	S	O	CH ₃	CH ₃		122
36	S	O	CH ₃	CH ₃		121
37	S	O	CH ₃	CH ₃		187
38	S	O	CH ₃	CH ₃		163
39	S	O	CH ₃	CH ₃		124
40	S	O	CH ₃	CH ₃		162

- 35 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
41	S	O	CH ₃	CH ₃		144
42	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		125
43	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		120
44	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		121
45	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		118
46	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		130
47	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		107
48	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		87

- 36 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
49	CH=CH	O	CH ₂ CF ₃	CH ₃		113
50	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		122
51	S	O	CH ₃	CH ₃		137
52	S	O	CH ₃	CH ₃		185
53	S	O	CH ₃	CH ₃		184
54	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		161
55	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		131

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
56	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		158
57	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		178
58	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		133
59	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		131
60	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		159
61	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		132
62	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		150
63	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		142

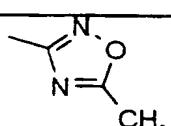
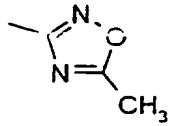
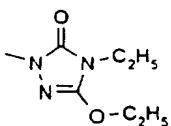
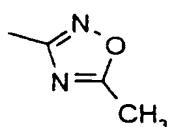
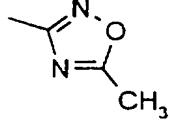
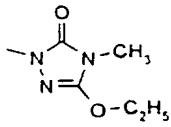
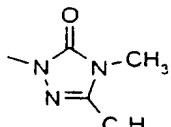
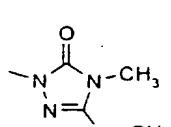
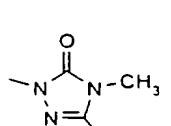
- 38 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
64	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		108
65	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		123
66	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		135
67	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		77
68	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		130
69	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		141
70	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		141

- 39 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
71	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	CF ₃		73
72	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		130
73	CH=CH	O	CH ₃	OCF ₃		181
74	CH=CH	O	CH ₃	OCF ₃		107
75	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		114
76	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		152
77	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		146
78	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		164
79	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		167

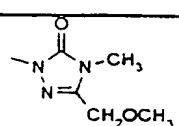
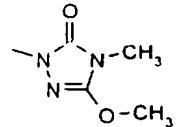
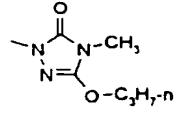
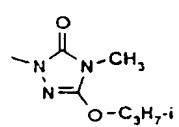
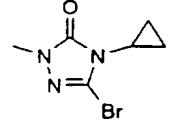
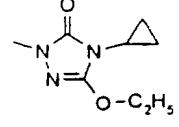
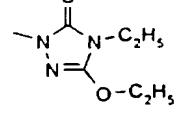
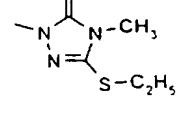
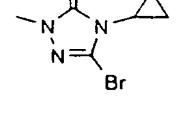
- 40 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
80	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		113
81	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		131
82	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		173
83	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		87
84	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		125
85	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		127
86	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		126
87	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		136

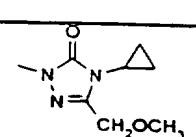
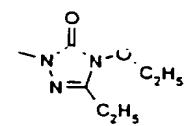
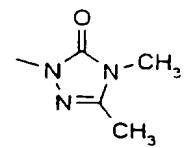
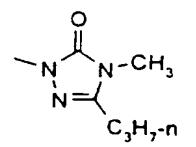
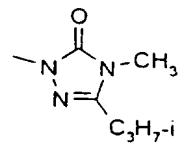
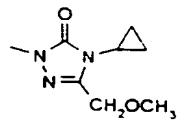
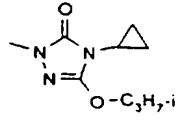
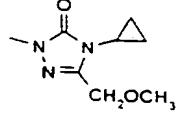
- 41 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
88	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		106
89	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		117
90	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		90
91	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		134
92	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		141
93	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		142
94	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		90
95	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		119
96	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		159

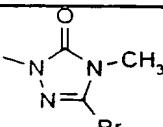
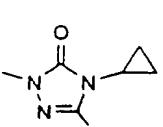
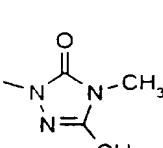
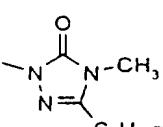
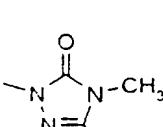
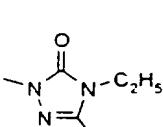
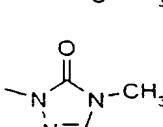
- 42 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
97	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		130
98	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		145
99	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		109
100	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		95
101	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		84
102	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		89
103	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		135
104	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		155

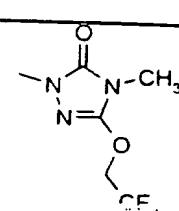
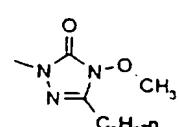
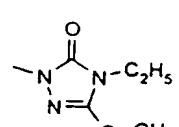
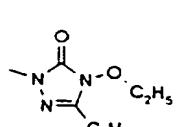
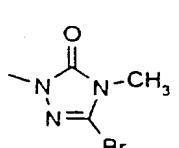
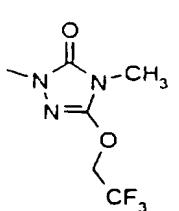
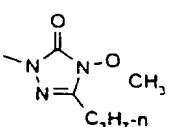
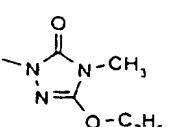
- 43 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
105	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		116
106	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃		136
107	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		135
108	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		98
109	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		120
110	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		140
111	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		137

- 44 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
112	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		145
113	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		124
114	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		108
115	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		138
116	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		93
117	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		130
118	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		128
119	S	O	CH ₃	CH ₃		248 (Na-Salz)

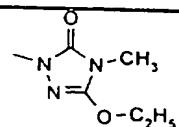
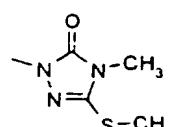
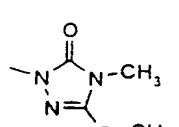
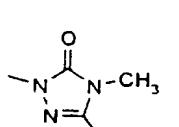
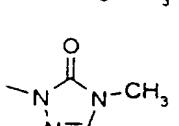
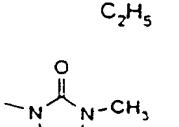
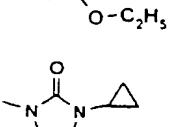
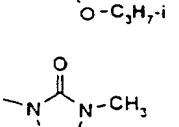
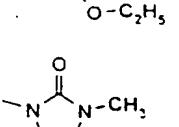
- 45 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
120	CH=CH	O	CH ₃	Cl		78
121	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		120
122	CH=CH	O	CH ₃	Cl		68
123	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		54
124	CH=CH	O	CH ₃	Cl		147
125	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		118
126	CH=CH	O	CH ₃	Cl		63
127	CH=CH	O	CH ₃	Cl		167
128	CH=CH	O	C ₂ H ₅	Cl		128

- 46 -

Tabelle I (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
129	CH=CH	O	CH ₃	Cl		95
130	CH=CH	O	CH ₃	Cl		153
131	CH=CH	O	C ₂ H ₅	Cl		145
132	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	Cl		98
133	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	Cl		89
134	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -n	Cl		110
135	CH=CH	O	CH ₃	OCH ₃		175
136	CH=CH	O	CH ₃	OCH ₃		190
137	CH=CH	O	C ₃ H ₇ -i	Cl		89

- 47 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
138	CH=CH	O		CH ₃		146
139	CH=CH	O		CH ₃		153
140	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		150
141	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		142
142	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		145
143	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		148
144	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		155 (Na-Salz)

- 48 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

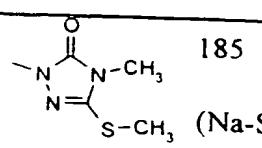
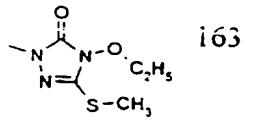
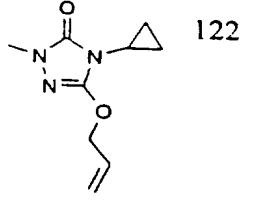
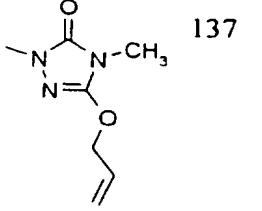
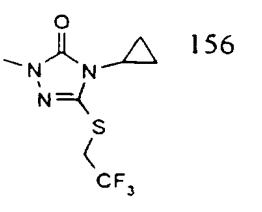
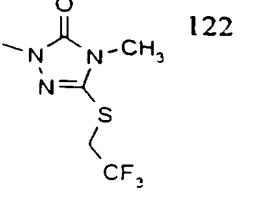
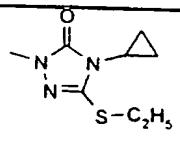
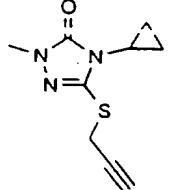
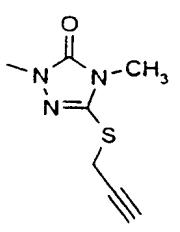
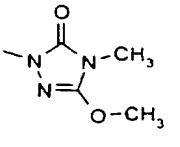
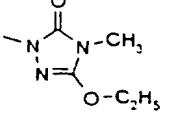
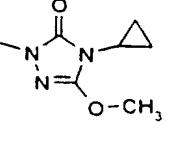
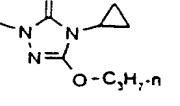
Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
145	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		185 (Na-Salz)
146	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		163
147	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		122
148	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		137
149	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		156
150	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		122

Tabelle 1 (Fortsetzung)

- 50 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
159	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		156
160	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		138
161	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		137
162	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		160
163	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		139
164	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		174
165	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		119

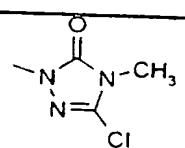
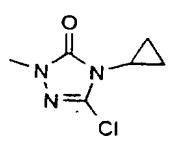
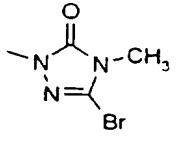
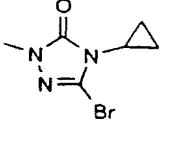
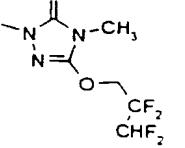
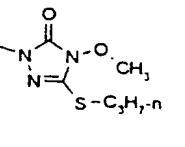
- 51 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
166	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		158
167	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		149
168	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		128
169	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		145
170	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		161
171	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		129
172	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		136

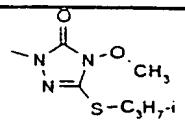
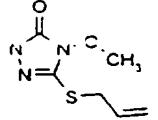
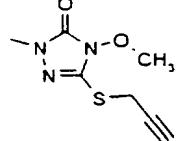
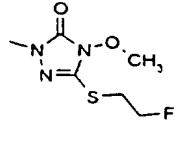
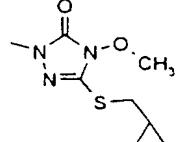
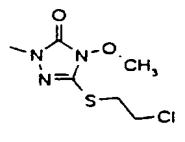
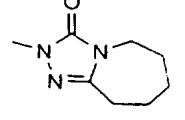
- 52 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
173	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		155
174	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		129
175	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		150
176	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		148
177	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		149
178	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		99

- 53 -

Tabelle I (Fortsetzung)

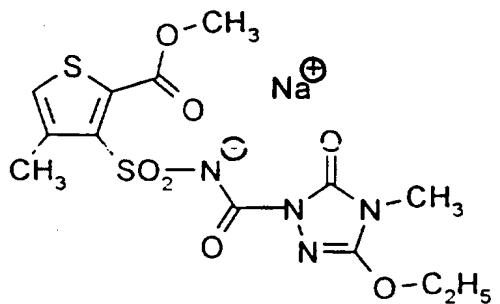
Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
179	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		115
180	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		114
181	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		125
182	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		124
183	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		105
184	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		131
185	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃		149

- 54 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelzpunkt (°C)
186	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃		
187	CH=CH	O	CH ₃	NO ₂		180

Die in Tabelle 1 als Beispiel 119 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

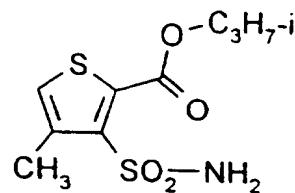


5

(Salzbildung)

Eine Mischung aus 2,0 g (5 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 10 75 ml Acetonitril wird mit 0,17 g (5,5 mMol) Natriumhydrid (80%ig) versetzt und die Mischung wird ca. 60 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird dann durch Absaugen isoliert.

Man erhält 2,0 g (94% der Theorie) des Natriumsalzes von 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als farbloses kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 248°C.

Ausgangsstoffe der Formel (II):Beispiel (II-1)

5 12,0 g (42,6 mMol) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid werden in 100 ml Methylenechlorid gelöst und mit 8,2 g (85,4 mMol) Ammoniumcarbonat versetzt. Die Mischung wird ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird vom ungelösten Salz abgesaugt, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingengegt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristalline Produkt durch Ab-
10 saugen isoliert.

Man erhält 9,1 g (91% der Theorie) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid als hellgelben Feststoff vom Schmelzpunkt 76°C.

15 Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 54°C),
- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 65°C),
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 90°C),
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
- 20 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,

4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
5 4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
10 4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
15 4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
20 4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
25 4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,

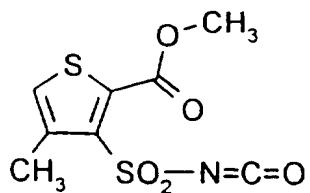
4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
5 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
10 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid.
6-Methyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 118°C),
15 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 277°C),
6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 122°C),
6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
20 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Fluor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
25 6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,

6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Chlor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
5 6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzol-sulfonamid,
6-Brom-2-methoxycarbonyl benzolsulfonamid,
6-Brom-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
10 6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
15 6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
20 6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
25 6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,

- 60 -

6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
5 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid.

10

Ausgangsstoffe der Formel (IV):Beispiel (IV-1)

5 Eine Mischung aus 25 g (95 mMol) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid, 9,4 g (95 mMol) n-Butylisocyanat und 100 ml Chlorbenzol wird zum Sieden erhitzt und bei der Rückflußtemperatur wird 4 Stunden lang Phosgen eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Destillation unter verminderter Druck (2 mBar) gereinigt.

10 Man erhält 11 g (40% der Theorie) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat vom Siedebereich 140°C - 145°C (bei 2 mBar), welches zu farblosen Kristallen erstarrt.

15 Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 20 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

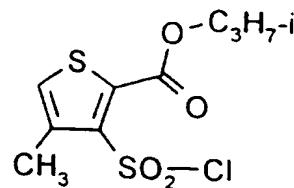
4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
5 4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
10 4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
15 4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
20 4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
25 4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
5 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
10 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
6-Methyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
15 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
20 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Fluor-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
25 6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Chlor-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
5 6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Brom-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Brom-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
10 6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
15 6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
20 6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
25 6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

- 65 -

6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
5 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat.

Ausgangsstoffe der Formel (VI):Beispiel (VI-1)

5 Eine Lösung von 21,2 g (90 mMol) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid in 60 ml konz. Salzsäure wird auf ca. -10°C abgekühlt und bei -10°C bis -5°C wird dann unter Rühren eine Lösung von 6,9 g (100 mMol) Natriumnitrit in 13 ml Wasser tropfenweise dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 60 Minuten bei -5°C bis 0°C gerührt. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung wird bei ca. 15°C zu einer Lösung von 50 g Schwefeldioxid in 110 ml Essigsäure, welche 10 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von Kupfer(II)-chlorid enthält, tropfenweise gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt, dann mit ca. 500 ml Methylenchlorid verdünnt, zweimal mit Eiswasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Petrolether digeriert und das hierbei kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 17,0 g (67% der Theorie) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid als gelben Feststoff vom Schmelzpunkt 58°C.

20 Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (VI) hergestellt werden:

4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 56°C),

4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 47°C),

4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 42°C),

25 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxy carbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,

4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,

4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxy carbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
5 4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxy carbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
10 4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxy carbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
15 4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxy carbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
20 4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxy carbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
25 4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,

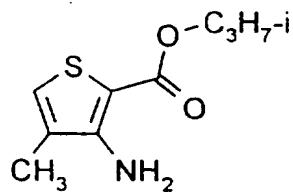
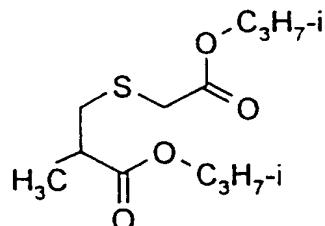
4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
5 4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
10 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
15 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid.
6-Methyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 109°C),
6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 82°C),
20 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 52°C),
6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 51°C),
6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
25 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,

6-Fluor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
5 6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Chlor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
10 6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzol-sulfochlorid,
6-Brom-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Brom-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
15 6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
20 6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
25 6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (amorph),

- 70 -

6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 64°C),
6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
5 6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
10 6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid.

15

Ausgangsstoffe der Formel (X):Beispiel (X-1)Stufe 1

5

Eine Mischung aus 192 g (1,43 Mol) Mercaptoessigsäure-i-propylester und 183 g (1,43 Mol) Methacrylsäure-i-propylester wird unter Schütteln mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt, mit weiteren 20 Tropfen Piperidin versetzt und 12 Stunden bei einer Badtemperatur von 100°C gerührt. Anschließend wird unter verminderter Druck destilliert.

10

Man erhält 288 g (77% der Theorie) 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester als farbloses Öl vom Siedebereich 135°C bis 140°C bei 2 mBar.

15

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

2-Methyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Methyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester
(Kp.: 105°C bis 112°C bei 1 mBar),

2-Methyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester
(Kp.: 145°C bis 147°C bei 3 mBar),

20

2-Methyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester
(Kp.: 150°C bis 152°C bei 0,1 mBar),

2-Methyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester
(Kp.: 158°C bis 160°C bei 0,1 mBar),

5 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester
(Kp.: 162°C bis 165°C bei 0,1 mBar),

2-Ethyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Ethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester,

10 2-Ethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester,

2-Ethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester,

2-Ethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Ethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Ethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

15 2-Trifluormethyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Trifluormethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester,

2-Trifluormethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester,

2-Trifluormethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester,

2-Trifluormethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Trifluormethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

20 2-Trifluormethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Chlor-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Chlor-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester,

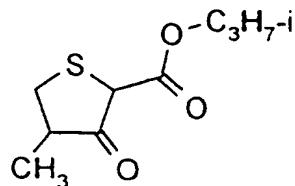
2-Chlor-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester,

2-Chlor-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester,

25 2-Chlor-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Chlor-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

2-Chlor-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester.

Stufe 2

480 g (1,83 Mol) 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) zu einer Suspension von 246 g (3,0 Mol) Natrium-i-propylat in 1 Liter Toluol tropfenweise gegeben und die Mischung wird dann ca. 12 Stunden bei ca. 90°C gerührt. Anschließend wird sie auf eiskalte 2N-Salzsäure gegossen. Dann wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten Extraktionslösungen werden zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand unter verminderterem Druck destilliert.

Man erhält 254 g (69% der Theorie) 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester als hellgelbes Öl vom Siedepunkt 119°C bis 120°C bei 1 mBar.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

15 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester
 (Kp.: 112°C bei 4 mBar),
 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester
 (Kp.: 127°C bis 128°C bei 1 mBar),

20 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
 25 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,

4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,

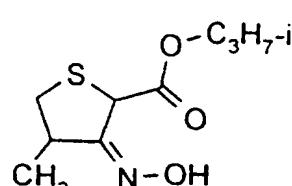
4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

5 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,

4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

Stufe 3



10 Eine Mischung aus 505 g (2,5 Mol) 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbon-
säure-i-propylester, 497 g (7,2 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid, 753 g (3,8 Mol)
Bariumcarbonat und 2,5 Liter Isopropanol wird ca. 12 Stunden unter Rückfluß er-
hitzt. Anschließend wird abgesaugt, der Filterkuchen mit heißem Isopropanol ge-
waschen und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in 2
15 Liter Diethylether aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesium-
sulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahl-
vakuum sorgfältig abdestilliert.

20 Man erhält 445 g (82% der Theorie) 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-
carbonsäure-i-propylester als hellgelbes öliges Rohprodukt, das ohne weitere
Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wird.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

25 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester
(farbloses Öl),

4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester
(hellgelbes Öl),

4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

5 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,

4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,

4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,

10 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,

4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

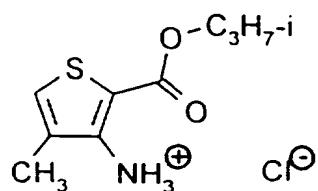
4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,

4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

15

Stufe 4



20 334 g (1,54 Mol) 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester werden in 5 Liter Methyl-t-butylether gelöst und mit einem Eisbad abgekühlt. Dann wird - nachdem das Eisbad wieder entfernt worden ist - zwei Stunden lang Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) unter Rühren eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der amorphe Rückstand aus Aceton kristallisiert.

25 Man erhält 358 g (99% der Theorie) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid als beigefärbten Feststoff vom Schmelzpunkt 153°C.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid

(Fp.: 133°C),

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid

5 (Fp.: 152°C),

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

10 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid,

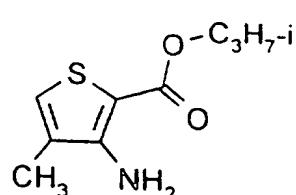
3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid.

15

Stufe 5



11,75 g (50 mMol) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid werden in 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 150 ml Methylenechlorid gegeben und dann wird Natriumhydrogencarbonat portionsweise dazu gegeben, bis pH 7 überschritten ist. Die Mischung wird 8 Stunden gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der amorphe Rückstand aus Petrolether kristallisiert.

20

Man erhält 7,2 g (73% der Theorie) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester als beigefarbenen Feststoff vom Schmelzpunkt 40°C.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester (Fp.: 133°C),
5 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester (amorph),
3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester,
3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester,
10 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-ethylester,
3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

15 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 %	=	keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 %	=	totale Vernichtung

20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 51, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 76, 77, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 89, 93, 108, 121, 129, 130, 131, 134, 135, 136, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167 und 172 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais und Soja, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

„ai.“ = Wirkstoff („active ingredient“)

- 79 -

Tabelle A: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
5	30	0	20	95	95	90	95	95	95
1	30	10	-	95	95	90	95	95	95
6	125	0	-	95	95	95	95	95	95
7	60	0	0	95	-	95	95	95	-
8	60	30	0	95	90	80	90	95	95
9	125	0	-	80	80	60	95	90	95
10	250	0	20	80	90	70	95	95	95
12	125	0	0	80	80	60	95	95	95
13	125	30	-	90	80	70	95	95	90
16	30	-	0	95	95	90	95	95	95
17	30	-	0	80	95	60	95	95	95
18	60	10	0	80	95	90	95	95	95
19	60	0	0	95	95	-	95	95	90
20	125	10	0	95	95	90	95	95	95
21	125	0	0	95	95	95	95	95	95
22	125	20	10	95	95	80	95	95	95
23	125	0	0	-	80	60	90	95	90
28	60	0	-	95	95	95	95	95	95
30	30	0	-	95	95	80	95	95	95
31	15	10	-	95	95	80	95	95	95

- 80 -

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lolium	Poa	Sorghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
32	60	20	20	95	95	60	95	95	95
33	125	10	-	-	90	80	90	95	95
34	60	10	0	60	70	80	90	95	90
35	60	0	-	95	95	95	95	100	95
37	60	10	10	90	70	-	80	95	90
38	60	0	-	95	70	60	95	95	95
39	60	0	20	95	90	-	95	70	90
40	60	10	30	90	95	-	95	95	95
41	60	0	-	60	80	60	95	95	90
42	60	10	10	95	95	-	95	95	95
43	60	-	10	95	95	80	95	95	95
44	8	30	0	95	95	95	95	95	95
45	125	10	20	90	95	-	95	90	95
46	8	0	-	80	95	80	95	95	95
47	125	10	10	90	90	60	95	95	95
48	125	30	20	95	95	-	95	100	95
51	125	0	30	80	80	80	95	95	95
53	125	0	-	95	95	-	95	95	95
54	30	0	-	95	95	80	95	95	95
55	125	10	-	100	90	60	100	100	100
56	125	-	0	60	80	-	-	100	95

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstel- lungsbispiel	ge- mäß Herstel- lungsbispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
57	60	0	-	95	95	95	-	-	95	95
58	125	20	-	80	95	-	-	-	100	95
59	125	0	-	100	70	-	95	100	95	95
61	125	0	-	95	95	80	100	95	95	95
62	125	0	-	80	90	60	-	-	95	95
63	60	10	-	100	95	80	100	100	100	100
64	60	10	30	90	60	-	100	100	100	100
65	125	20	-	80	80	80	-	-	95	95
66	125	0	-	100	-	100	-	-	100	100
67	60	0	-	100	-	90	-	-	100	100
68	125	5	10	80	90	60	95	100	95	95
70	60	10	-	90	90	-	90	100	100	100
72	125	10	-	90	70	-	95	100	100	100
76	60	0	30	95	-	95	-	-	100	95
77	60	0	-	95	-	90	-	-	100	90
80	125	0	-	95	-	90	-	-	100	95
81	60	-	-	100	-	95	-	-	100	100
82	60	0	-	60	-	90	-	-	100	100
84	125	5	30	95	-	90	-	-	95	100
85	125	60	-	95	-	95	-	-	100	100
86	125	10	40	80	-	70	-	-	100	95
89	125	0	-	100	-	90	-	-	100	100

- 82 -

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
93	60	0	-	90	-	80	-	95	90
108	125	5	-	90	-	95	-	95	90
121	500	10	-	70	-	80	-	90	95
129	250	10	10	95	95	90	60	90	95
130	250	10	0	95	95	80	95	95	95
131	250	0	0	95	90	90	95	80	95
134	500	0	20	95	90	70	80	90	95
135	125	-	40	95	95	90	90	90	95
136	125	30	20	95	95	90	80	90	95
140	30	-	10	-	95	95	80	80	95
141	15	30	0	90	80	80	90	80	90
142	15	20	10	95	80	-	80	80	80
143	60	20	0	90	90	90	80	-	90
144	125	-	-	90	90	95	80	95	95
145	60	0	0	95	95	95	95	60	95
3	60	10	20	90	70	-	80	95	80
146	60	0	10	80	90	-	80	80	90
147	15	30	0	95	90	-	70	70	80
148	60	40	0	80	95	90	80	80	95
149	125	0	30	95	95	80	95	95	95
150	125	-	10	80	90	80	70	80	80

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
151	15	20	10	90	90	50	80	90	90
152	125	-	20	95	95	95	95	80	95
153	125	0	30	-	95	-	95	70	95
154	60	0	0	95	95	95	70	70	90
155	60	-	40	95	95	95	90	80	95
156	60	0	10	70	90	70	70	95	70
157	60	0	20	90	80	80	95	100	90
158	30	10	-	95	95	60	95	95	95
159	30	10	-	90	95	60	95	95	95
160	60	30	10	90	90	60	90	95	90
161	60	0	20	95	95	-	95	95	95
162	60	-	0	95	95	90	80	95	95
163	4	20	0	80	95	60	80	-	90
164	8	20	0	95	95	90	100	70	95
165	8	0	10	-	90	70	80	90	80
166	15	40	-	90	90	70	80	95	90
167	60	-	30	80	95	95	90	95	90
172	125	-	60	90	95	90	90	95	95

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 5, 6, 7, 28, 30, 31, 32, 38, 44, 54, 63, 140, 141, 144, 151, 159, 162, 163, 164, 165 und 166 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

Tabelle B: Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Digi- taria	Echi- no- chloa	Lo- lium	Sor- ghum	Ama- ran- thus	Gal- lium	Matri- caria	Stel- laria
5	30	10	95	80	70	90	100	-	95	90
1	125	60	95	95	90	95	100	-	100	100
6	400	20	90	95	95	80	100	90	100	100
7	60	15	95	95	95	100	-	95	95	100
28	60	10	90	80	60	95	100	80	90	100
30	60	15	90	70	60	95	100	85	100	100
31	30	5	95	95	90	80	100	80	100	95
32	60	70	70	100	70	95	95	70	80	90
38	60	10	70	90	-	95	100	-	95	95
44	60	50	60	90	70	100	100	95	95	-
54	60	30	-	95	95	95	100	85	100	100
63	60	-	50	90	70	80	100	90	95	100
140	250	-	95	90	-	95	100	95	90	70
141	30	10	70	90	-	90	100	90	70	95
144	250	-	95	95	70	95	100	95	70	95
151	30	60	90	70	60	90	95	90	90	90
159	60	-	60	80	60	70	95	95	100	100
162	60	-	70	80	90	80	-	-	60	90
163	60	60	80	70	80	95	100	95	100	95

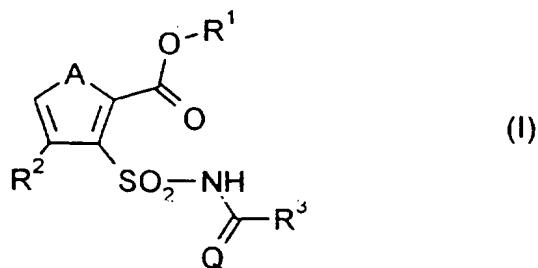
- 86 -

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Digi- taria	Echi- no- chloa	Lo- lium	Sor- ghum	Ama- ran- thus	Gal- lium	Matri- caria	Stel- laria
164	60	-	60	80	70	95	100	90	100	95
165	60	-	50	80	50	90	95	95	95	95
166	60	-	70	70	50	90	95	95	100	95

Patentansprüche

1. Substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I),



5

in welcher

A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

15

R² für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können,

20

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

wobei die Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxy-

- 88 -

carbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid

ausgeschlossen sind.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-C₁-C₄-Alkyl, N-Phenyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-

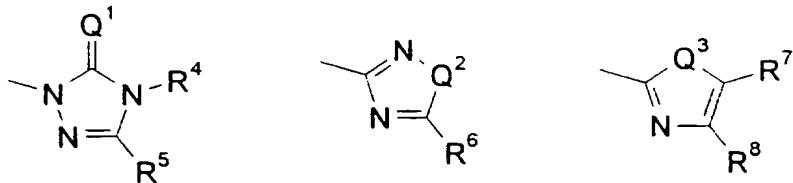
5 Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogen-alkoxy substituiertes Heterocycl oder Heterocycl-C₁-C₄-alkyl steht, wobei jeweils die Heterocyclgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl ausgewählt ist,

10

R² für Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocycl der nachstehenden Formeln steht,

15



worin

20

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkyliden-amino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonyl-amino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-

25

- 90 -

amino oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

5 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkinylamino, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-oxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkylthio, Phenylamino oder Phenyl-C₁-C₄-alkylamino steht, oder

10 R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

15 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio,

20 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio,

25 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio,

30 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio,

Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

5 sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I),

10 wobei die in Anspruch 1 genannten Einzelverbindungen ausgeschlossen sind.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

A Schwebel, N-Methyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwebel steht,

15 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclo-hexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Heterocycl oder Heterocycl-methyl steht, wobei jeweils die Heterocyclgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist,

20 25 30 R² für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,

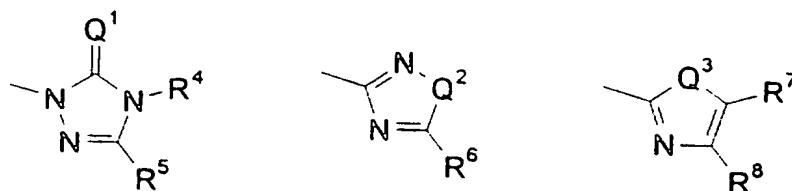
- 92 -

5

Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy oder Propinyloxy steht, und

R³

für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht,



10

worin

Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R⁴

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

20

25

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyl-
oxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinyl-
amino oder Butenylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclo-
propyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclo-
propylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclo-
propylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexyl-
amino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethyl-
thio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclo-
pentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-

5 Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyoxy, Butenyoxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen,

wobei die in Anspruch 1 genannten Einzelverbindungen ausgeschlossen sind.

4. 10 Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

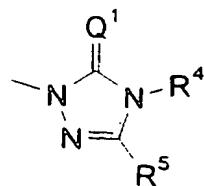
A Schwebel oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwebel steht,

R¹ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 2,2-Difluor-ethyl, 2,2,2-Trifluor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 2,2-Dichlor-ethyl, 2,2,2-Trichlor-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder 15 Oxetanyl steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und

R³ 20 für gegebenenfalls substituiertes Triazolinyl der nachstehenden Formel steht,



worin

Q¹ für Sauerstoff oder Schwebel steht sowie

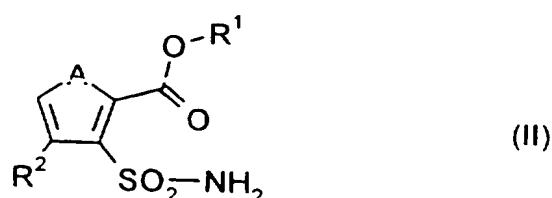
5	R^4 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht,
10	R^5 für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopentylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylothio, Cyclobutylmethylothio, Cyclopentylmethylothio, Cyclohexylmethylothio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder
15	
20	
25	
30	

- 96 -

R^4 und R^5 zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

5 (a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

A, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)



10

in welcher

Q und R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

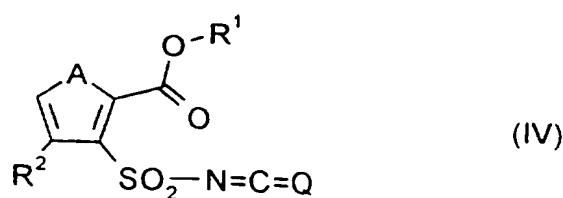
Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(b) Sulfonylisothiocyanate der allgemeinen Formel (IV)



- 97 -

5 in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)



5

in welcher

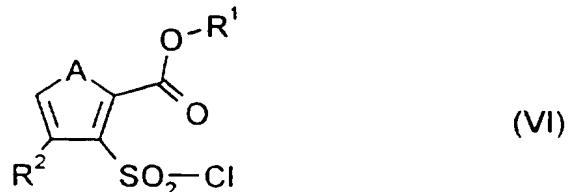
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

10

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

15



in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)



20

in welcher

- 98 -

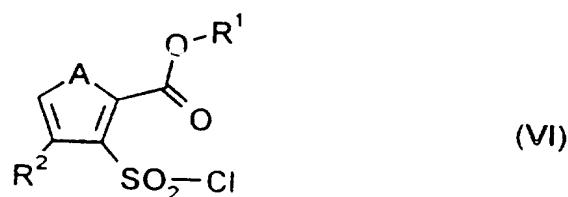
Q die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

5

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

10



in welcher

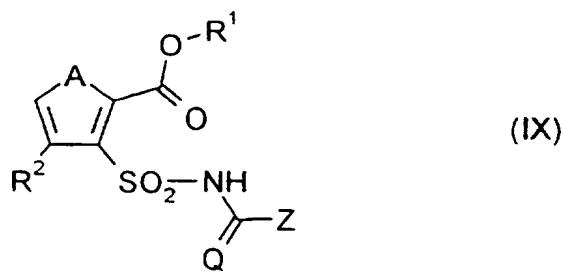
Q und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15

oder daß man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

5 Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

10 R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in
10 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

15 6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1.

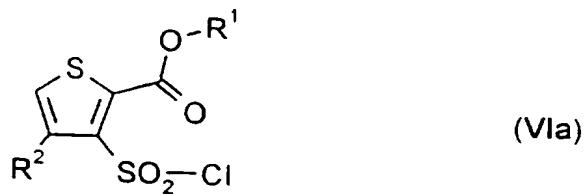
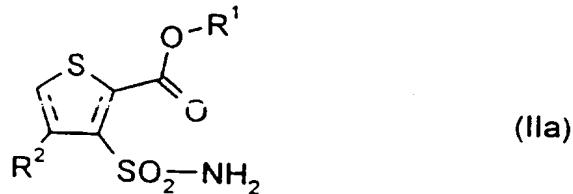
7. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.

20 8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

- 100 -

9. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

5 10. Sulfonamide der Formel (IIa) und Sulfonsäurechloride der Formel (IVa)



in welcher jeweils

10 R^1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht und

R^2 für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/04559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D409/12 C07D249/12 C07D413/12 C07D271/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 569 810 A (BAYER AG) 18 November 1993 cited in the application see claims; examples ---	1-9
X	EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7 October 1992 cited in the application see claims; examples ---	1-9
X	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29 April 1992 see claims; examples & DE 40 29 753 A cited in the application ---	1-9
X	EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12 June 1991 cited in the application see claims; examples ---	1-9
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 February 1997	27.02.97

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int	ional Application No
PCT/EP 96/04559	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31 March 1993 cited in the application see claims; examples ---	1-9
X	EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15 November 1989 cited in the application see claims; examples ---	1-9
X	EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10 November 1993 see claims ---	1-9
X	US 4 877 440 A (CHRISTENSEN JOEL R ET AL) 31 October 1989 see example 17 -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/04559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0569810	18-11-93	DE-A- 4215878 AU-A- 3710593 BR-A- 9301834 CA-A- 2095967 JP-A- 6080653 US-A- 5256632	18-11-93 18-11-93 16-11-93 15-11-93 22-03-94 26-10-93
EP-A-0507171	07-10-92	DE-A- 4110795 AU-B- 658862 AU-A- 1218992 CA-A- 2064636 CA-A- 2189593 JP-A- 5194433 US-A- 5541337 US-A- 5534486 US-A- 5597939	08-10-92 04-05-95 08-10-92 05-10-92 05-10-92 03-08-93 30-07-96 09-07-96 28-01-97
EP-A-0482349	29-04-92	DE-A- 4029753 CA-A- 2051537 JP-A- 4247072 US-A- 5252540	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
EP-A-0431291	12-06-91	DE-A- 3936623 AU-B- 623037 AU-A- 6360190 CA-A- 2029132 JP-A- 3153675 US-A- 5380863 US-A- 5599944 US-A- 5085684 US-A- 5149356 US-A- 5276162	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
EP-A-0534266	31-03-93	DE-A- 4131842 CA-A- 2078811 JP-A- 5213907 US-A- 5488028 US-A- 5554761	01-04-93 26-03-93 24-08-93 30-01-96 10-09-96
EP-A-0341489	15-11-89	DE-A- 3815765	23-11-89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	rnational Application No
PCT/EP 96/04559	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0341489		DE-D- 58909390		28-09-95
		JP-A- 2011579		16-01-90
		US-A- 5405970		11-04-95
		US-A- 5532378		02-07-96
		US-A- 5057144		15-10-91
		US-A- 5085684		04-02-92
		US-A- 5094683		10-03-92
		US-A- 5149356		22-09-92
		US-A- 5241074		31-08-93
		US-A- 5276162		04-01-94
<hr/>				
EP-A-0569193	10-11-93	AU-A- 3838293		11-11-93
		CA-A- 2095174		07-11-93
		CN-A- 1084515		30-03-94
		HU-A- 65751		28-07-94
		IL-A- 105481		05-12-96
		JP-A- 6049046		22-02-94
		NZ-A- 247440		27-04-95
		PL-A- 298828		27-12-93
		US-A- 5514696		07-05-96
		ZA-A- 9302914		12-11-93
<hr/>				
US-A-4877440	31-10-89	US-A- 4743290		10-05-88
		AU-B- 595528		05-04-90
		AU-A- 5758286		27-11-86
		CA-A- 1257262		11-07-89
		DE-A- 3683325		20-02-92
		EP-A- 0207609		07-01-87
		AU-B- 604831		03-01-91
		AU-A- 1106488		16-06-88
		EP-A- 0269386		01-06-88
		EP-A- 0333770		27-09-89
		WO-A- 8803922		02-06-88
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04559

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D409/12 C07D249/12 C07D413/12 C07D271/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpruflist (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpruflist gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 569 810 A (BAYER AG) 18.November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
X	EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7.Oktober 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
X	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29.April 1992 siehe Ansprüche; Beispiele & DE 40 29 753 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-9
X	EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12.Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19. Februar 1997

27.02.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jong, B

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04559

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31.März 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
X	EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-9
X	EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10.November 1993 siehe Ansprüche ---	1-9
X	US 4 877 440 A (CHRISTENSEN JOEL R ET AL) 31.Oktober 1989 siehe Beispiel 17 -----	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0569810	18-11-93	DE-A- 4215878 AU-A- 3710593 BR-A- 9301834 CA-A- 2095967 JP-A- 6080653 US-A- 5256632	18-11-93 18-11-93 16-11-93 15-11-93 22-03-94 26-10-93
EP-A-0507171	07-10-92	DE-A- 4110795 AU-B- 658862 AU-A- 1218992 CA-A- 2064636 CA-A- 2189593 JP-A- 5194433 US-A- 5541337 US-A- 5534486 US-A- 5597939	08-10-92 04-05-95 08-10-92 05-10-92 05-10-92 03-08-93 30-07-96 09-07-96 28-01-97
EP-A-0482349	29-04-92	DE-A- 4029753 CA-A- 2051537 JP-A- 4247072 US-A- 5252540	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
EP-A-0431291	12-06-91	DE-A- 3936623 AU-B- 623037 AU-A- 6360190 CA-A- 2029132 JP-A- 3153675 US-A- 5380863 US-A- 5599944 US-A- 5085684 US-A- 5149356 US-A- 5276162	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
EP-A-0534266	31-03-93	DE-A- 4131842 CA-A- 2078811 JP-A- 5213907 US-A- 5488028 US-A- 5554761	01-04-93 26-03-93 24-08-93 30-01-96 10-09-96
EP-A-0341489	15-11-89	DE-A- 3815765	23-11-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0341489		DE-D- 58909390 JP-A- 2011579 US-A- 5405970 US-A- 5532378 US-A- 5057144 US-A- 5085684 US-A- 5094683 US-A- 5149356 US-A- 5241074 US-A- 5276162	28-09-95 16-01-90 11-04-95 02-07-96 15-10-91 04-02-92 10-03-92 22-09-92 31-08-93 04-01-94
EP-A-0569193	10-11-93	AU-A- 3838293 CA-A- 2095174 CN-A- 1084515 HU-A- 65751 IL-A- 105481 JP-A- 6049046 NZ-A- 247440 PL-A- 298828 US-A- 5514696 ZA-A- 9302914	11-11-93 07-11-93 30-03-94 28-07-94 05-12-96 22-02-94 27-04-95 27-12-93 07-05-96 12-11-93
US-A-4877440	31-10-89	US-A- 4743290 AU-B- 595528 AU-A- 5758286 CA-A- 1257262 DE-A- 3683325 EP-A- 0207609 AU-B- 604831 AU-A- 1106488 EP-A- 0269386 EP-A- 0333770 WO-A- 8803922	10-05-88 05-04-90 27-11-86 11-07-89 20-02-92 07-01-87 03-01-91 16-06-88 01-06-88 27-09-89 02-06-88